

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-21045

(43)公開日 平成5年(1993)1月29日

(51)IntCl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 2/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

E 7803-4K

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-192494

(22)出願日 平成3年(1991)7月5日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72)発明者 村田 利雄

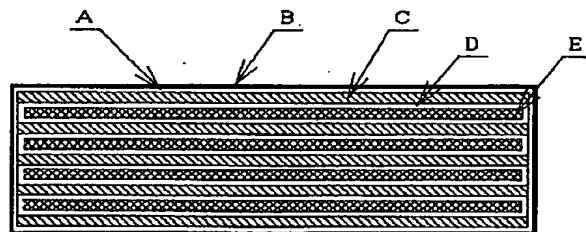
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 密閉形電池

(57)【要約】

【目的】水素吸蔵合金を主体とする負極と合成樹脂製の電池容器とを備える密閉形電池について、充電状態で放置した場合の自己放電を抑制することを目的とする。

【構成】水素吸蔵合金を主体とする負極と、合成樹脂製の電池容器とを備える密閉形電池において、その電池容器の表面に無孔質の金属層を設ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素吸蔵合金を主体とする負極と、合成樹脂製の電池容器とを備える密閉形電池において、該電池容器の表面に無孔質の金属層を設けてなることを特徴とする密閉形電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水素吸蔵合金を主体とする負極と合成樹脂製の電池容器とを備える密閉形電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 水素吸蔵合金を主体とする水素吸蔵電極を負極とする密閉形電池には、正極に水酸化ニッケル電極や2酸化マンガン電極などを用いるアルカリ電池や、正極に鉛電極などを用いる酸電池がある。

【0003】 この水素吸蔵電極は、水素の可逆的な吸蔵および放出が可能な水素吸蔵合金を電極に用いるもので、その水素の電気化学的な酸化還元反応を電池の負極の起電反応に利用する。水素吸蔵電極に用いられる水素吸蔵合金には、TiNi、Ti<sub>2</sub>Ni、LaNi<sub>5</sub>、およびTiMn<sub>2</sub>などの金属間化合物や、これらの金属間化合物の構成元素を他の元素で置換したものが用いられている。これらの水素吸蔵合金は、その組成が異なると、水素吸蔵量、平衡水素圧力、電解液中で充放電を繰り返す場合の保持容量特性などの性質が変化するので、合金の組成を変えて、水素吸蔵電極の性能の改良が試みられている。この電極には、常温において平衡圧が約0.01-1気圧程度の水素吸蔵合金が用いられる場合が多い。

【0004】 この水素吸蔵電極は、これらの水素吸蔵合金の粉末を耐電解液性高分子で結合したり、高温で焼結したり、発泡メタルに充填する方法などで、多孔質のものを製作していた。

【0005】 この種の密閉形電池で、特に放電容量が数Ah以上の大形電池の容器には、金属製のものをを用いる場合と、アクリルスチレン共重合体やポリプロピレン等の耐電解液性の合成樹脂製のものが用いる場合とがある。そして、金属製の容器を用いる場合には、電池の封止を溶接によって行う必要があるので、電池の組立作業の能率に劣る。しかし、合成樹脂製の電池容器を用いる場合には、接着剤による接合や、金属の溶接よりもはるかに低温での加熱融着によって電池を封止できるので、電池の組立作業の能率にすぐれる。また、合成樹脂製の電池容器を用いる場合には、複数の電池からなる組電池用に、複数の電池容器の一体成型物を容易に製造できるので、電池容器が安価になるという点でも有利である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上述のように、水素吸蔵合金を主体とする負極を備える密閉形電池の電池容器に合成樹脂製のものをを用いると、金属製の電池容器を用いる場合と比較して、電池を充電状態で放置した場合の

自己放電速度が大きくなるという問題点を見いだした。

【0007】 そこで、水素吸蔵合金を主体とする負極と合成樹脂製の電池容器とを備える密閉形電池においても、金属製の電池容器を用いる場合と同様に自己放電速度が小さいものが望まれていた。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上述の課題を解決するために、水素吸蔵合金を主体とする負極と合成樹脂製の電池容器とを備える密閉形電池において、該電池容器の表面に無孔質の金属層を設けてなる密閉形電池を提供する。

## 【0009】

【作用】 水素吸蔵合金を主体とする負極を備える密閉形電池において、合成樹脂製の電池容器を用いる場合に、電池の自己放電速度が大きくなる原因を調べた結果、次のことがわかった。

【0010】 すなわち、電池容器の内外の間で物質の移動が起こらない場合には、電池の内部の水素分圧は、水素吸蔵合金の平衡水素圧に等しく、水素吸蔵合金の水素の吸蔵反応の速度と放出反応の速度が等しくなって、平衡状態にあり、水素の発生を伴う負極の自己放電は起こらない。実際の電池では、正極において水素を酸化する反応が小さい速度で起こるので、これによって、電池内の水素が消費されて水素分圧が平衡水素圧よりも低下し、その結果、水素吸蔵合金から水素が放出される方向に平衡がずれて、水素の発生を伴う負極の自己放電が起こる。この自己放電は、電池の内部で起こる現象であるから、電池容器の種類に関係なく起こるものである。そして、電池容器に金属製のものをを用いる場合には、水素が電池容器の壁を透過する速度は著しく小さいので、この場合の水素発生を伴う負極の自己放電は、主として、正極で水素が酸化される反応に起因するものである。

【0011】 一方、合成樹脂中の水素の透過速度が金属中の透過速度よりも著しく大きい。そして、電池容器の外部である大気中の水素分圧は、負極に用いる水素吸蔵合金の平衡水素圧よりも著しく小さい。従って、合成樹脂製の電池容器を用いると、電池内の水素が電池容器の壁面を透過して電池の外部に失われる速度が、金属製の電池容器を用いる場合と比較して著しく大きくなる。その結果、電池内の水素分圧が低下し、水素の発生を伴う負極の自己放電速度が大きくなる。

【0012】 本発明では、合成樹脂製の電池容器の外部または内部の表面に無孔質の金属層を設けているので、合成樹脂製の電池容器を透過する水素が、水素透過速度の小さい該金属層によって阻止され、その結果、水素発生を伴う負極の自己放電速度が小さくなるという作用がある。

## 【0013】

【実施例】 本発明を好適な実施例によって図面を用いながら説明する。

〔本発明の電池（ア）〕図1は、外形が矩形で、正極板と負極板とを、セパレータを介して交互に積層した本発明の密閉形ニッケル・金属水素化物蓄電池（ア）の横断面の模式図を示す。

【0014】図1において、Aは、アクリルースチレン共重合体製の電池ケースである。Bは、電池ケースAの外部の表面に無電解メッキ法によって施した無孔質の金属ニッケル層である。Cは、負極の水素吸蔵電極である。Dは、ポリエチレンとスルホン化して親水性を賦与したポリスチレンとの混合物の繊維の不織布からなるセパレータである。Eは、正極の焼結式の水酸化ニッケル電極である。

【0015】電池容器Aの厚さは約2mmであり、金属ニッケルのメッキ層Bの厚さは約100 $\mu$ mである。

【0016】正極の水酸化ニッケル電極Eの4枚に含まれる水酸化ニッケルの合計の重量は、1セル当たり39gである。従って、水酸化ニッケルが1電子反応に従うことを仮定すると、電池1個の正極の理論容量は約11Ahである。この電極には、水酸化ニッケル1グラム当たり水酸化コバルト0.04グラムを添加してある。

【0017】負極板Cは次のようにして製作した。

【0018】水素吸蔵合金は、その組成が原子比で $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{Al}_y$ になるように、その構成元素を金属の状態下で真空にした高周波誘導炉中で溶解し、鋳造してから粉碎した。ここでLaは、Laを約90重量%含有する稀土類金属の混合物であるランタンリッチミッシュメタルである。この合金粉末を、増粘剤かつ結着剤の機能を果たすポリビニルアルコールの水溶液に分散してペースト状にした。そしてニッケルメッキを施した鉄製のパンチングメタルの両面にこのペーストを塗着し、乾燥し、プレスし、切断して水素吸蔵電極を製作した。

【0019】この電池1個の負極板5枚に含まれる水素吸蔵合金の重量は、約53gである。

〔本発明の電池（イ）〕本発明の電池（イ）は、本発明の電池（ア）における無孔質の金属ニッケルのメッキ層Bの代わりに、同じ厚さの無孔質のアルミ箔をポリプロピレンおよび塩化ビニリデン樹脂フィルムでラミネートした膜を熱溶着し、そのほかの構成は電池（ア）と同じにして製作した。

〔従来の電池（ウ）〕従来の電池（ウ）は、本発明の電池（ア）における金属ニッケルのメッキ層Bを設けることなく、そのほかの構成は電池（ア）と同じにして製作した。

〔実験〕これらの密閉形ニッケル・金属水素化物蓄電池には、0.4MのZnOと10g/lのLiOHとを溶解した6Mの濃度のKOH水溶液からなる電解液を同量ずつ注入してある。

【0020】以上の密閉形ニッケル・金属水素化物蓄電池を、正極の理論容量を基準として10時間率の電流で16時間充電したあと、5時間率の電流で放電するという化成充放電を2回おこなった。

【0021】次に、10時間率の電流で15時間充電し、5時間率の電流で端子電圧が1Vになるまで放電するという条件で、放置の前の放電容量を測定した。そして、10時間率の電流で15時間充電し、20日間放置してから、5時間率の電流で端子電圧が1Vになるまで放電するという条件で放置後の放電容量を測定した。これらの充放電は、25℃の周囲温度においておこない、充電した電池は40℃で放置した。

【0022】この試験において、放置による容量保持率を、放置の前の放電容量に対する放置の後の放電容量と定義し、上記の試験で得られた各電池の容量保持率の値を表1に示す。

【0023】

〔表1〕

電池	40℃20日後の 容量保持率(%)
(ア)	68
(イ)	70
(ウ)	35

表1から、本発明の電池（ア）および（イ）の容量保持率は、従来の電池（ウ）と比較して著しく高く、従って、自己放電速度が著しく小さいことが明かである。

【0024】なお、上記の実施例では、正極に焼結式の水酸化ニッケル電極を用いるアルカリ蓄電池の場合について述べたが、電解液がアルカリ水溶液で正極がニッケル繊維焼結体や発泡ニッケルに水酸化ニッケルを充填した電極や、正極活物質が2酸化マンガン、酸化銀、過酸化銀の場合や、電解液が酸性水溶液で正極活物質が過酸化鉛の場合にも、上記の実施例と同様の作用効果を奏する。ただし、電解液が酸性の場合には、上記の実施例の水素吸蔵合金は耐食性が低いので、たとえば特開昭61-269854号に記載されるような組成の無定形合金を使用することが望ましい。

【0025】また、上記の実施例では、負極の水素吸蔵合金として、特定の組成のものをを用いた場合について説明したが、本発明の作用効果は、水素吸蔵合金と平衡状態にある電池内の水素が合成樹脂製の電池容器を透過して、水素分圧の低い電池外へ失われることを、水素の移動速度が遅い金属層によって抑制するものであるから、本発明の手段がその作用効果を奏する電池の負極の水素吸蔵合金の組成は、上記の実施例のものに限定されない。

【0026】さらに、上記の実施例では、無孔質の金属層として、ニッケルの無電解メッキ層またはアルミニウムのラミネートフィルムを用いる場合について説明した。しかし、金属層の材質としては、そのほかたとえばクロムや銅などを用いる場合にも同様の作用効果を奏するので、本発明における金属層の材質は、実施例に記

載するものに限定されない。また、無孔質の金属層を設ける手段として、真空蒸着、電気メッキ、溶射等の方法を適用することもできる。

【0027】そして、無孔質の金属層を設ける部位は、電池容器の外部表面だけではなく、内部表面であっても、上記の実施例と同様の作用効果を得ることができる。ただし、この場合には、電池内の正極と負極とが、該金属層を通じて短絡しないように絶縁手段を講ずる必要がある。また、電池容器の内部表面に設ける該金属層が電解液に接する場合には、アルミニウムのように酸やアルカリ電解液に対する耐食性に劣る金属ではなく、アルカリ電解液中ではたとえばニッケルが好適であり、酸電解液中ではたとえば鉛が好適である。

\*

## \* 【0028】

【発明の効果】本発明によれば、充電状態の電池を放置する際の自己放電が抑制されるという効果を奏する。

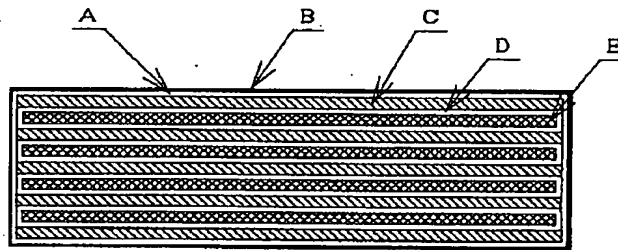
## 【図面の簡単な説明】

【図1】外形が矩形で、正極板と負極板とを、セパレータを介して交互に積層した本発明の密閉形ニッケル・金属水素化物蓄電池（ア）の横断面の模式図。

## 【符号の簡単な説明】

- A 合成樹脂製の電池容器
- B 無孔質金属層
- C 水素吸蔵電極
- D セパレータ
- E 水酸化ニッケル電極

【図1】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第7部門第1区分  
【発行日】平成11年(1999)7月9日

【公開番号】特開平5-21045  
【公開日】平成5年(1993)1月29日  
【年通号数】公開特許公報5-211  
【出願番号】特願平3-192494  
【国際特許分類第6版】

H01M 2/02

【FI】

H01M 2/02 E

【手続補正書】

【提出日】平成10年4月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】さらに、上記の実施例では、無孔質の金属層として、ニッケルの無電解メッキ層またはアルミニウムのラミネートフィルムを用いる場合について説明した。しかし、金属層の材質としては、そのほかにたとえばクロムや銅などを用いる場合にも同様の作用効果を奏

するので、本発明における金属層の材質は、実施例に記載するものに限定されない。また、無孔質の金属層を設ける手段として、真空蒸着、電気メッキ、溶射等の方法を適用することもできる。なお、いずれの無孔質の金属層を設ける手段においても、実用技術においてはピンホールや表面の荒れによる孔は存在するものであり、本願における「無孔質の金属層」はこれらの不可避の孔の存在を許容することは当然であって、本願の目的を達するに十分な程度に、水素の透過を容易ならしめる連続気孔が実質的に存在しなければ十分にこと足りるものである。